

# EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

DB

PUBLICATION NUMBER : 05002200  
PUBLICATION DATE : 08-01-93

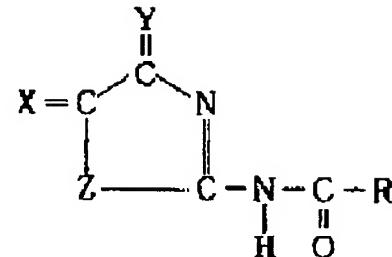
APPLICATION DATE : 27-09-91  
APPLICATION NUMBER : 03248750

APPLICANT : TOSHIBA CORP;

INVENTOR : MORI YASUSHI;

INT.CL. : G02F 1/35 C07D277/46 C07D405/06  
C07D409/06 C07D417/06 //  
C07D233/96 C07D263/48

E : ORGANIC NONLINEAR OPTICAL  
MATERIAL



ABSTRACT : PURPOSE: To provide the org. nonlinear optical which exhibits excellent nonlinearity and can efficiently generate multiple waves.

CONSTITUTION: This material consists of the nitrogenous heterocyclic compd. expressed by formula I (in the formula I, X denotes a CR<sub>1</sub> R<sub>2</sub> group or NR<sub>3</sub> group. Y denotes an O atom or S atom. Z denotes an O atom, S atom, SO<sub>2</sub> group or NR<sub>4</sub> group. R denotes an arom. hydrocarbon group which is unsubstd. or has a substituent, heterocyclic group, aliphatic hydrocarbon group or alicyclic hydrocarbon group or hydrogen atom. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> denote a heterocyclic group which is unsubstd. or has a substituent, arom. hydrocarbon group, aliphatic hydrocarbon group or alicyclic hydrocarbon group or hydrogen atom. R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> may form a hydrocarbon ring or heterocycle).

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-2200

(43) 公開日 平成5年(1993)1月8日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F.I	技術表示箇所
G 02 F 1/35	504	7246-2K		
C 07 D 277/46		7019-4C		
405/06		8829-4C		
409/06		8829-4C		
417/06		9051-4C		

審査請求 未請求 請求項の数1(全12頁) 最終頁に統く

(21) 出願番号	特願平3-248750	(71) 出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22) 出願日	平成3年(1991)9月27日	(72) 発明者	川門前 善洋 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平2-256875	(72) 発明者	森 岸 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内
(32) 優先日	平2(1990)9月28日	(74) 代理人	弁理士 鈴江 武彦
(33) 優先権主張国	日本 (JP)		

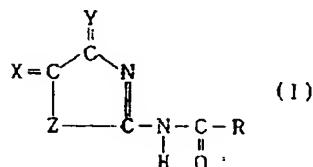
(54) 【発明の名称】 有機非線形光学材料

(57) 【要約】

【目的】 優れた非線形性を示し、かつ倍波を効率的に発生し得る有機非線形光学材料を提供することを目的とする。

【構成】 一般式(1) (ただし、(1)式中、XはCR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>基又はNR<sub>3</sub>基を示す。YはO原子又はS原子を示す。ZはO原子、S原子、SO<sub>2</sub>基又はNR<sub>4</sub>基を示す。Rは非置換のもしくは置換基を有する芳香族炭化水素基、複素環基、脂肪族炭化水素基もしくは脂環式炭化水素基、又は水素原子を示す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は非置換のもしくは置換基を有する複素環基、芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基、もしくは脂環式炭化水素基、特性基、又は水素原子を示す。なお、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>とで炭化水素環又は複素環を形成していてもよい。)で表わされる含窒素複素環状化合物からなる。

【化1】

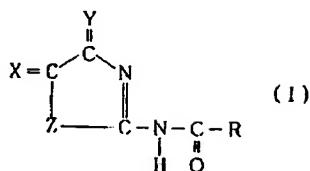


Organic Nonlinear Optics

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)

【化1】



(ただし、(1)式中、XはCR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>基又はNR<sub>3</sub>基を示す。YはO原子又はS原子を示す。ZはO原子、S原子、SO<sub>2</sub>基又はNR<sub>4</sub>基を示す。Rは非置換のもしくは置換基を有する芳香族炭化水素基、複素環基、脂肪族炭化水素基もしくは脂環式炭化水素基、又は水素原子を示す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は非置換のもしくは置換基を有する複素環基、芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基、もしくは脂環式炭化水素基、特性基、又は水素原子を示す。なお、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>とで炭化水素環又は複素環を形成していてもよい。)で表わされる含空素複素環状化合物からなることを特徴とする有機非線形光学材料。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規な有機非線形光学材料に関する。

【0002】

【従来の技術】非線形光学効果は、高調波発生、光スイッチ、光混合などにおけるレーザー光の波長、位相及び振幅の変調に利用され、光を用いた情報処理において重要な役割を果たしている。

【0003】従来、非線形光学効果を発揮する非線形光学材料としては、主に無機化合物結晶が用いられてきた。しかし、これら無機化合物結晶の非線形光学効果は充分ではなかった。これに対して、近年、無機化合物結晶に比べて確かに大きな非線形光学定数を有し、光損傷に耐する耐久性にも優れた有機化合物が数多く見出されている。これらの有機非線形光学材料に関しては、例えばD.J.Williamsらの“Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials”(American Chemical Society, 1983)や、D.S.Chemlaらの“Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals”(Academic Press inc. 1987)に総説されている。ここに挙げられた有機非線形光学材料の分子構造上の特徴は、ベンゼン環などのπ電子系の両端に電子供与性の官能基及び電子受容性の官能基を結合させた点にある。

【0004】しかし、前述した分子構造を有する有機非線形光学材料は、基底状態での電気双極子の存在によ

り、結晶化に際して中心対称の構造を取りやすく、分子1個が示す大きな非線形性が結晶全体としては相殺されやすいという問題があった。また、空間的広がりの大きいπ電子系を用いれば、非線形性は増大するが、分子自身の吸収波長域(吸収帯)が深色側(長波長側)へシフトする。これによって、青色波長域での光透過性が低下して、倍波の効率的な発生を妨げたり、分子自身の劣化を促進するという問題があった。

【0005】

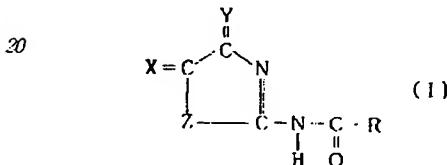
【発明が解決しようとする課題】本発明は前記課題を解決するためになされたものであり、優れた非線形性を示し、かつ倍波を効率的に発生し得る有機非線形光学材料を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の有機非線形光学材料は、一般式(1)

【0007】

【化2】



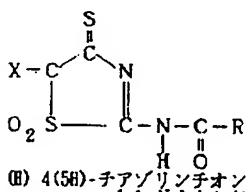
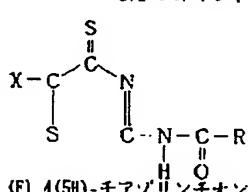
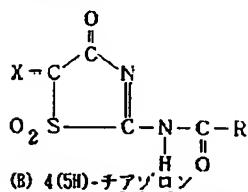
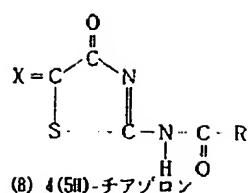
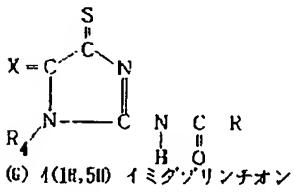
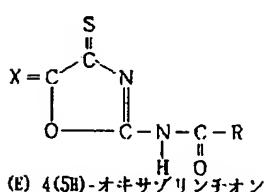
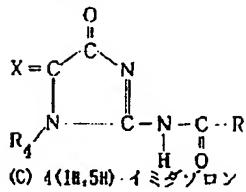
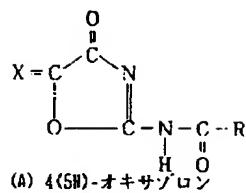
【0008】(ただし、(1)式中、XはCR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>基又はNR<sub>3</sub>基を示す。YはO原子又はS原子を示す。ZはO原子、S原子、SO<sub>2</sub>基又はNR<sub>4</sub>基を示す。Rは非置換のもしくは置換基を有する芳香族炭化水素基、複素環基、脂肪族炭化水素基もしくは脂環式炭化水素基、又は水素原子を示す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は非置換のもしくは置換基を有する複素環基、芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基、もしくは脂環式炭化水素基、特性基、又は水素原子を示す。なお、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>とで炭化水素環又は複素環を形成していてもよい。)で表わされる含空素複素環状化合物からなることを特徴とするものである。前記一般式(1)において、Z、Yの組み合わせで決定される基本骨格となる含空素複素環状化合物としては、例えば

【0009】(1) 4-(5H)-オキサゾロン、4-(5H)-チアゾロン、4-(1H, 5H)-イミダゾロン、4-(5H)-チアゾロン-1, 1-ジオキシドなどの複素環ケトン化合物(表1のA～Dに示す)、(2)

(1)の化合物のカルボニル基のO原子をS原子で置換した複素環チオケトン化合物(表1のE～Hに示す)が挙げられる。

【0010】

【表1】



【0011】前記一般式(1)において、R、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>として導入される非置換の芳香族炭化水素基、複素環基、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基を以下に例示する。

【0012】芳香族炭化水素基としては、例えばベンゼン環基、ナフタリン環基、アントラセン環基、フェナントレン環基、テトラリン環基、アズレン環基、ビフェニレン環基、アセナンチレン環基、アセナフテン環基、フルオレン環基、トリフェニレン環基、ビレン環基、クリセン環基、ピセン環基、ペリレン環基、ベンゾビレン環基、ルビセン環基、ヒロネン環基、オバレン環基、インデン環基、ベンタレン環基、ヘブタレン環基、インダセン環基、フェナレン環基、フルオランテン環基、アセフェナントリレン環基、アセアントリレン環基、ナフタセン環基、ブレイアデン環基、ベンタフェン環基、ベンタセン環基、テトラフェニレン環基、ヘキサフェン環基、ヘキサセン環基、トリナフチレン環基、ヘブタフェン環基、ヘブタセン環基、ビラントレン環基などが挙げられる。

【0013】複素環基としては、例えばピロール環基、ピロリン環基、ピロリジン環基、インドール環基、イソインドール環基、インドリン環基、イソインドリン環基、インドリジン環基、カルバソール環基、カルボリン

環基、フラン環基、オキソラン環基、クマロン環基、クマラン環基、イソベンゾフラン環基、フタラン環基、ジベンゾフラン環基、チオフェン環基、チオラン環基、ベンゾチオフェン環基、ジベンゾチオフェン環基、ピラゾール環基、ピラゾリン環基、インダゾール環基、イミダゾリジン環基、イミダゾリジン環基、オキサゾリジン環基、ベンゾイミダゾリジン環基、ナフトイミダゾール環基、オキサゾール環基、オキサゾリン環基、オキサゾリジン環基、ベンゾオキサゾール環基、ベンゾオキサゾリン環基、ナフトオキサゾール環基、イソオキサゾール環基、ベンゾイソオキサゾール環基、チアゾール環基、チアゾリン環基、チアゾリジン環基、ベンゾチアゾール環基、ベンゾチアゾリジン環基、ナフトチアゾール環基、イソチアゾール環基、ベンゾイソチアゾール環基、トリアゾール環基、ベンゾトリアゾール環基、オキサジアゾール環基、チアジアゾール環基、ベンゾオキサジアゾール環基、ベンゾチアジアゾール環基、テトラゾール環基、ブリン環基、ヒリジン環基、ヒベリジン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、アクリジン環基、フェナントリジン環基、ベンゾキノリン環基、ナフトキノリン環基、ナフチリジン環基、フェナントロリジン環基、ビリダジン環基、ビリミジン環基、ビラジン環基、ビペラジン環基、フタラジン環基、キノキサ

リン環基、キナゾリン環基、シンノリン環基、フェナジン環基、ペリミジン環基、トリアジン環基、テトラジン環基、ブテリジン環基、オキサジン環基、ベンゾオキサジン環基、フェノキサジン環基、チアジン環基、ベンゾチアジン環基、フェノチアジン環基、オキサジアジン環基、チアジアジン環基、ジオキソラン環基、ベンゾジオキソール環基、ジオキサン環基、ベンゾジオキサン環基、ジチオラン環基、ベンゾジチオール環基、ジチアン環基、ベンゾジチアン環基、ビラン環基、クロメン環基、キサンテン環基、オキサン環基、クロマン環基、イソクロマン環基、トリオキサン環基、チアン環基、トリチアン環基、モルホリン環基、キヌクリジン環基、セレナゾール環基、ベンゾセレナゾール環基、ナフトセレナゾール環基、テルラゾール環基、ベンゾテルラゾール環基などが挙げられる。

【0014】脂肪族炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ベンチル基、tert-ベンチル基、イソベンチル基、ネオベンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、プロペニル基、メタリル基、クロチル基、ブチニル基、ベンチニル基、ブタジエニル基、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ベンチニル基などが挙げられる。

【0015】脂環式炭化水素基としては、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロベンテニル基、シクロオクテニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘプテニル基、シクロオクタニル基、シクロベンタジエニル基、シクロヘキサジエニル基などが挙げられる。

【0016】前記一般式(1)において、R、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>として導入される芳香族炭化水素基、複素環基、脂肪族炭化水素基又は脂環式炭化水素基は、以下の例示する特性基で置換されていてもよい。例えば、ジ置換アミノ基(ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、エチルメチルアミノ基、ブチルメチルアミノ基、ジアミルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジキシリルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、ベンジルメチルアミノ基など)、モノ置換アミノ基(メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、tert-ブチルアミノ基、アニリノ基、アニシジノ基、フェネチジノ基、トルイジノ基、キシリジノ基、ビリジルアミノ基、チアソリルアミノ基、ベンジルアミノ基、ベンジリデンアミノ基など)、環状アミノ基(ピロリジノ基、ビペリジノ基、ビペラジノ基、モルホリノ基、1-ビロリル基、1-ビラゾリル基、1-イミダゾリル基、1-トリアゾリル基など)、アシルアミノ基(ホルミルアミノ基、アセチルアミノ

基、ベンゾイルアミノ基、シンナモイルアミノ基、ビリジンカルボニルアミノ基、トリフルオロアセチルアミノ基など)、スルホニルアミノ基(メシルアミノ基、エチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、ビリジルスルホニルアミノ基、トリフルオロメチルスルホニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、メチルスルファモイルアミノ基、スルファンルアミノ基、アセチルスルファンルアミノ基など)、アンモニオ基(トリメチルアンモニオ基、エチルジメチルアンモニオ基、ジメチルフェニルアンモニオ基、ビリジニオ基、キノリニオ基など)、アミノ基、ヒドロキシアミノ基、ウレイド基、セミカルバジド基、カルバジド基、ジ置換ヒドラジノ基(ジメチルヒドラジノ基、ジフェニルヒドラジノ基、メチルフェニルヒドラジノ基など)、モノ置換ヒドラジノ基(メチルヒドラジノ基、フェニルヒドラジノ基、ビリジルヒドラジノ基、ベンジリデンヒドラジノ基など)、ヒドラジノ基、アゾ基(フェニルアゾ基、ビリジルアゾ基、チアソリルアゾ基など)、アゾキシ基、アミジノ基、シアノ基、シアナト基、チオシアナト基、ニトロ基、ニトロソ基、オキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブロキシ基、ヒドロキシエトキシ基、フェノキシ基、ナフトキシ基、ビリジルオキシ基、チアソリルオキシ基、アセトキシ基など)、ヒドロキシ基、チオ基(メチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、ビリジルチオ基、チアソリルチオ基など)、メルカプト基、ハロゲン基(フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基)、カルボキシル基及びその塩、オキシカルボニル基(メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ビリジルオキシカルボニル基など)、アミノカルボニル基(カルバモイル基、メチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、ビリジルカルバモイル基、カルパソイル基、アロファノイル基、オキサモイル基、スクシニアモイル基など)、チオカルボキシル基及びその塩、ジチオカルボキシル基及びその塩、チオカルボニル基(メトキシチオカルボニル基、メチルチオカルボニル基、メチルチオチオカルボニル基など)、アシリ基(ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、アクリロイル基、ベンゾイル基、シンナモイル基、ビリジンカルボニル基、チアゾールカルボニル基、トリフルオロアセチル基など)、チオアシル基(チオホルミル基、チオアセチル基、チオベンゾイル基、ビリジンチオカルボニル基など)、スルフィン酸基及びその塩、スルホン酸基及びその塩、スルフィニル基(メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基など)、スルホニル基(メシル基、エチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、ビリジルスルホニル基、トリフルオロメチルスルホニル基、スルファモイル基、メチルスルファモイル基、スルファンリル基、アセチルスルファンリル基など)、オキシカル

ホニル基（メトキシルホニル基、エトキシルホニル基、フェノキシルホニル基、アセトアミノフェノキシルホニル基、ビリジルオキシルホニル基など）、チオスルホニル基（メチルチオスルホニル基、エチルチオスルホニル基、フェニルチオスルホニル基、アセトアミノフェニルチオスルホニル基、ビリジルチオスルホニル基など）、アミノスルホニル基（スルファモイル基、メチルスルファンモイル基、ジメチルスルファンモイル基、エチルスルファンモイル基、ジエチルスルファンモイル基、フェニルスルファンモイル基、アセトアミノフェニルスルファンモイル基、ビリジルスルファンモイル基など）、ハロゲン化アルキル基（クロロメチル基、ブロモメチル基、フルオロメチル基、ジクロロメチル基、ジプロモメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ベンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基など）、炭化水素基（アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基など）、ケイ化水素基（シリル基、ジシラニル基、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基など）などが挙げられる。前述した特性基は、R1～R4として導入されていてもよい。

【0017】前記一般式（1）において、R1とR2とで形成していくよい炭化水素環、複素環を以下に例示する。例えば、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロベンテン環、シクロヘキセン環、シクロヘプテン環、シクロオクテン環、シクロペタジエン環、シクロヘキサジエン環、インダン環、インデン環、テトラリン環、フルオレン環、アントロン環、オキサン環、チアン環、ビペリジン環、ビペラジン環、モルホリン環、オキサゾリン環、チアゾリン環、イミダゾリン環、イソオキサゾリン環、イソチアゾリン環、ビラゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、ベンゾチアゾリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾイソオキサゾリン環、ベンゾイソチアゾリン環、ベンゾピラゾリン\*

収量：6.8 g (24.9 mmol) [收率：84%]

元素分析(分子式：C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>、分子量273.292)

	炭素	水素	窒素
計算値	61.53%	5.53%	15.38%
分析値	60.98%	5.65%	15.22%

【合成例2】2-アセチルアミノ-5-(2,4-ジメトキシベンジリデン)-1-メチル-4-イミダゾロンの合成

【0021】4-アニスアルデヒドの代わりに、2,4-ジメトキシベンズアルデヒド5.0 g (30 mmol)

収量：6.0 g (19.8 mmol) [收率：66%]

元素分析(分子式：C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、分子量303.318)

	炭素	水素	窒素
計算値	59.40%	5.65%	13.85%
分析値	59.10%	5.72%	13.75%

【合成例3】2-アセチルアミノ-5-(3,4×50チレンジオキシベンジリデン)-1-メチル-4-イミ

\*環、ジヒドロビリジン環、ジヒドロキノリン環などが挙げられる。

#### 【0018】

【作用】本発明に係る前記一般式（1）で表わされる含窒素複素環状化合物は、その分子骨格内に水素結合性置換基であるアシルアミノ基を有するので、中心対称構造により非線形性が相殺されることはなく、優れた非線形性が確保される。さらに、X基として、電子供与性または電子吸引性が大きい、アリールメチレン基もしくはヘテロアリールイミノ基もしくはヘテロアリールイミノ基を導入することにより、共鳴効果による分極（メゾメリック分極）が増大し、分子レベルでの非線形性が向上する。また、前記含窒素複素環状化合物は、その光吸収帯が比較的低波長側に存在するため、青色波長域での光透過性が良好である。したがって、本発明の有機非線形光学材料は優れた非線形光学効果を示し、倍波を効率的に発生することができる。

#### 【0019】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。まず、本発明に係る有機非線形光学材料として用いられる代表的な含窒素複素環状化合物の合成例を以下に示す。

【合成例1】2-アセチルアミノ-5-(4-メトキシベンジリデン)-1-メチル-4-イミダゾロンの合成

【0020】4-アニスアルデヒド3.6 ml (4.0 g, 30 mmol)、クレアチニン3.4 g (30 mmol)、無水酢酸カリウム3.0 g (31 mmol)に無水酢酸10 ml (106 mmol)を加え、100℃で1時間加熱攪拌した。放冷後、析出した結晶をろ取り、水でよく洗浄した。粗結晶をエタノール、塩化メチレンなどの溶媒から再結晶し、目的とする2-アセチルアミノ-5-(4-メトキシベンジリデン)-1-メチル-4-イミダゾロン（化合物1）を得た。

9

10

## ダゾロンの合成

【0022】4-アニスアルデヒドの代わりに、ビペロナル4.5 g (30 mmol) を用いた以外は、合成\* 収量: 7.5 g (26.1 mmol) [収率: 87%]

元素分析 (分子式: C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, 分子量287.275)

	炭素	水素	窒素
計算値	58.53%	4.56%	14.63%
分析値	58.44%	4.60%	14.66%

【合成例4】2-アセチルアミノ-5-(4-メチルチオベンズアルデヒド4.6 g (30 mmol) を用いた以外は、合成例1と同様な操作により、2-アセチルアミノ-5-(4-メチルチオベンジリデン)-1-メチル-4-イミダゾロン (化合物3)を得た。

【0023】4-アニスアルデヒドの代わりに、4-メチルチオベンジリデン)-1-メチル-4-イミダゾロン (化合物4)を得た。

収量: 6.8 g (23.5 mmol) [収率: 78%]

元素分析 (分子式: C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S, 分子量289.353)

	炭素	水素	窒素	硫黄
計算値	58.11%	5.23%	14.52%	11.08%
分析値	58.32%	5.20%	14.60%	11.13%

【合成例5】2-アセチルアミノ-5-(2-フルフラリデン)-1-メチル-4-イミダゾロンの合成 ★以外は、合成例1と同様な操作により、2-アセチルアミノ-5-(2-フルフラリデン)-1-メチル-4-イミダゾロン (化合物5)を得た。

【0024】4-アニスアルデヒドの代わりに、フルフララール2.5 ml (2.9 g, 30 mmol) を用いた★ 収量: 5.3 g (22.7 mmol) [収率: 75%]

元素分析 (分子式: C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, 分子量233.227)

	炭素	水素	窒素
計算値	56.65%	4.75%	18.02%
分析値	56.82%	4.82%	18.14%

【合成例6】2-アセチルアミノ-5-(4-メトキシベンジリデン)-4-チアゾロンの合成 ☆え、100℃で1時間加熱搅拌した。放冷後、析出した結晶をろりし、水でよく洗浄した。粗結晶をエタノール、塩化メチレンなどの溶媒から再結晶し、目的とする

【0025】4-アニスアルデヒド3.6 ml (4.0 g, 30 mmol)、ブソイドチオヒダントイン3.5 g (30 mmol)、無水酢酸カリウム3.0 g (31 mmol) に無水酢酸10 ml (106 mmol) を加☆ 収量: 6.8 g (24.6 mmol) [収率: 82%]

元素分析 (分子式: C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S, 分子量276.310)

	炭素	水素	窒素	硫黄
計算値	56.51%	4.38%	10.14%	11.60%
分析値	56.92%	4.32%	10.21%	11.72%

【合成例7】2-アセチルアミノ-5-(2,4-ジメトキシベンジリデン)-4-チアゾロンの合成 ◆1) を用いた以外は、合成例6と同様な操作により、2-アセチルアミノ-5-(2,4-ジメトキシベンジリデン)-4-チアゾロン (化合物7)を得た。

【0026】4-アニスアルデヒドの代わりに、2,4-ジメトキシベンジリデン5.0 g (30 mmol)◆ 収量: 5.5 g (18.0 mmol) [収率: 60%]

元素分析 (分子式: C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S, 分子量306.336)

	炭素	水素	窒素	硫黄
計算値	54.89%	4.61%	9.14%	10.47%
分析値	55.11%	4.72%	9.08%	10.33%

【合成例8】2-アセチルアミノ-5-(3,4-メチレンジオキシベンジリデン)-4-チアゾロンの合成 例6と同様な操作により、2-アセチルアミノ-5-(3,4-メチレンジオキシベンジリデン)-4-チアゾロン (化合物8)を得た。

【0027】4-アニスアルデヒドの代わりに、ビペロナル4.5 g (30 mmol) を用いた以外は、合成 50

11

12

収量: 7.4 g (25.5 mmol) [收率: 85%]

元素分析(分子式: C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S、分子量290.293)

	炭素	水素	窒素	硫黄
計算値	53.79%	3.47%	9.65%	11.04%
分析値	54.00%	3.50%	9.72%	11.08%

【合成例9】 2-アセチルアミノ-5-(4-メチルチオベンジリデン)-4-チアゾロンの合成  
 【0028】 4-アニスアルデヒドの代わりに、4-メチルチオベンズアルデヒド4.6 g (30 mmol) を\*

収量: 7.7 g (26.3 mmol) [收率: 88%]

元素分析(分子式: C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>、分子量292.371)

	炭素	水素	窒素	硫黄
計算値	53.41%	4.14%	9.58%	21.93%
分析値	53.88%	4.12%	9.62%	22.11%

【合成例10】 2-アセチルアミノ-5-(2-フルシリデン)-4-チアゾロンの合成  
 【0029】 4-アニスアルデヒドの代わりに、フルフラール2.5 ml (2.9 g, 30 mmol) を用いた※

収量: 6.0 g (25.4 mmol) [收率: 85%]

元素分析(分子式: C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S、分子量236.245)

	炭素	水素	窒素	硫黄
計算値	50.84%	3.41%	11.86%	13.57%
分析値	50.72%	3.48%	11.66%	13.42%

【合成例11】 2-アセチルアミノ-5-(4-ニトロベンジリデン)-1-メチル-4-イミダゾロンの合成  
 【0030】 4-アニスアルデヒドの代わりに、4-ニトロベンジリデン-1-メチル-4-イミダゾロン(化合物11)を得た。

収量: 7.0 g (24.3 mmol) [收率: 82%]

元素分析(分子式: C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、分子量288.263)

	炭素	水素	窒素
計算値	54.17%	4.20%	19.44%
分析値	53.95%	4.26%	19.64%

【合成例12】 2-アセチルアミノ-5-(5-ニトロ-2-フルシリデン)-1-メチル-4-イミダゾロンの合成  
 【0031】 4-アニスアルデヒドの代わりに、5-ニトロ-2-フルシリデン-1-メチル-4-イミダゾロン(化合物12)を得た。

収量: 6.2 g (22.3 mmol) [收率: 75%]

元素分析(分子式: C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、分子量278.224)

	炭素	水素	窒素
計算値	47.49%	3.62%	20.14%
分析値	47.75%	3.60%	19.89%

【合成例13】 2-アセチルアミノ-5-(5-ニトロ-2-チエニルメチレン)-1-メチル-4-イミダゾロンの合成  
 【0032】 4-アニスアルデヒドの代わりに、5-ニトロ-2-チエニルメチレン-1-メチル-4-イミダゾロン(化合物13)を得た。

収量: 7.5 g (25.5 mmol) [收率: 86%]

元素分析(分子式: C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S、分子量294.285)

	炭素	水素	窒素	硫黄
計算値	53.41%	3.41%	11.86%	13.57%
分析値	53.88%	3.50%	11.72%	11.08%

13

14

計算値	44.90%	3.43%	19.04%	10.89%
分析値	45.02%	3.46%	19.01%	10.92%

[合成例14] 2-アセチルアミノ-5-(4-ニトロベンジリデン)-4-チアゾロンの合成  
 【0033】4-アニスアルデヒドの代わりに、4-ニトロベンズアルデヒド4.5g(30mmol)を用い\*  
 収量: 6.8g(23.3mmol) [收率: 78%]

元素分析(分子式: C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S、分子量291.281)  
 炭素 水素 窒素 硫黄

計算値	49.48%	3.11%	14.43%	11.01%
分析値	49.73%	3.12%	14.26%	11.00%

[合成例15] 2-アセチルアミノ-5-(5-ニトロ-2-フルフリリデン)-4-チアゾロンの合成  
 【0034】4-アニスアルデヒドの代わりに、5-ニトロ-2-フルアルデヒド4.2g(30mmol)を用い\*  
 収量: 5.9g(21.0mmol) [收率: 70%]

元素分析(分子式: C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S、分子量281.242)  
 炭素 水素 窒素 硫黄

計算値	42.71%	2.51%	14.94%	11.40%
分析値	42.95%	2.48%	14.96%	11.20%

[合成例16] 2-アセチルアミノ-5-(5-ニトロ-2-チエニルメチレン)-4-チアゾロンの合成  
 【0035】4-アニスアルデヒドの代わりに、5-ニトロチオフェン-2-カルボキシアルデヒド4.7g★  
 収量: 7.1g(23.9mmol) [收率: 80%]

元素分析(分子式: C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>、分子量297.303)  
 炭素 水素 窒素 硫黄

計算値	40.40%	2.37%	14.13%	21.57%
分析値	40.45%	2.34%	14.09%	21.81%

[実施例1~16]  
 【0036】合成例1~16で得られた含空素複素環状化合物1~16、並びに比較例1として尿素、及び比較例2としてMNA(2-メチル-4-ニトロアニリン)について、二次非線形光学特性をいわゆる粉末法により評価した。すなわち、各化合物の結晶粉末をメノウ乳鉢で粉碎し、ふるいにより粒径を100~150μmに調節し、これをスライドガラスにはさんだものを測定用試料とした。これら測定用試料に対し、Nd-YAGレーザーの基本波(波長=1.064μm)を照射し、反射光中の二次高調波(SHG)成分の強度を測定した。尿素粉末の二次高調波強度で各試料の二次高調波強度を規格化した。測定結果を表2~表6に示す。

【0037】

【表2】

15

16

	化 合 物	SHG強度 (対尿素比)
実施例1 化合物1		5
実施例2 化合物2		10
実施例3 化合物3		15
実施例4 化合物4		12

[0038]

【表3】

	化 合 物	SHG強度 (対尿素比)
実施例5 化合物5		3
実施例6 化合物6		4
実施例7 化合物7		10
実施例8 化合物8		13

[0039]

【表4】

(10)

特開平5-2200

17

18

		化 合 物	SHG強度 (对尿素比)
実施例9	化合物9		8
実施例10	化合物10		2
実施例11	化合物11		12
実施例12	化合物12		5

[0040]

【表5】

		化 合 物	SHG強度 (对尿素比)
実施例13	化合物13		20
実施例14	化合物14		10
実施例15	化合物15		6
実施例16	化合物16		15

[0041]

【表6】

		(11)	S H C 強度 (対尿素比)
比較例1	尿 素	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NH}_2$	1
比較例2	MNA	$\text{H}_3\text{C}$ $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)-\text{CH}_3$	22

【0042】表2～表6から明らかなように、実施例1～16の含空素複素環状化合物は、比較例1の尿素に対して2～20倍程度のSHCを発生していることが確認でき、優れた非線形性を有することがわかる。これは、本発明の含空素複素環状化合物は、水素結合性置換基であるアシルアミノ基が導入されているので、結晶状態で非中心対称構造をとることによると考えられる。

【0043】また、実施例1、3及び8の含空素複素環状化合物、並びに比較例2のMNAについて、0.001Mエタノール溶液中における可視-紫外透過スペクトルを測定した結果を図1に示す。

【0044】図1から明らかなように、実施例1、3及び8の含空素複素環状化合物は、比較例2のMNAよりも、光吸収帯が短波長側に存在し、青色波長域でも光の透過率が高いことが確認できる。のことから、本発明

の含空素複素環状化合物を用いれば、より短波長のレーザー光源を用いて青色波長域の二次高調波を得るのに有利である。

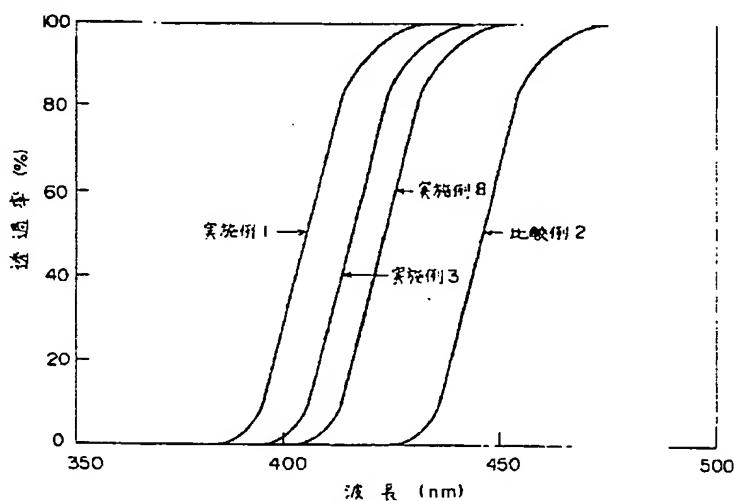
#### 【0045】

【発明の効果】以上詳述したように本発明の有機非線形光学材料は、極めて容易に合成でき、光吸収が比較的短波長で青色光の透過率が高く、かつ優れた非線形光学特性を有する。したがって、本発明の有機非線形光学材料は、高調波発生をはじめとする高速光シャッター、光双安定素子などの非線形現象を利用したオプトエレクトロニクスの分野に応用できるなどの顕著な効果を有する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1、3及び8の含空素複素環状化合物、並びに比較例2のMNAの可視-紫外透過スペクトル図である。

【図1】



(12)

特開平5-2200

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	序内整理番号	F 1	技術表示箇所
// C 07 D 233/96		7252-4C		
263/48		9283 - 4C		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**